



TITLE:

Investigation on properties of zinc phosphide related materials and interfaces for optoelectronic devices(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Katsube, Ryoji

CITATION:

Katsube, Ryoji. Investigation on properties of zinc phosphide related materials and interfaces for optoelectronic devices. 京都大学, 2018, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2018-03-26

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k21104>

RIGHT:

許諾条件により本文は2019-03-23に公開

京都大学	博士（工学）	氏名	勝部 涼司
論文題目	Investigation on properties of zinc phosphide related materials and interfaces for optoelectronic devices (光・電子デバイスを指向した燐化亜鉛関連材料および界面の特性に関する研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、化合物半導体燐化亜鉛（Zn_3P_2）を基盤とする薄膜太陽電池等の光・電子デバイス構築を指向した、薄膜作製プロセス、ドーピングによる伝導型制御、および異種材料との接合に関する一連の基礎研究成果をまとめたものである。全 6 章からなる本論文の要旨を以下に示す。</p> <p>第 1 章は序論である。まず本研究の背景として、ポスト化石燃料時代における発電装置としての太陽電池の優位性と太陽電池材料研究の現状を概観した上で、太陽電池材料としての Zn_3P_2 の特徴と課題が述べられている。Zn_3P_2 は単接合薄膜太陽電池の光吸収層として理想的な光学的・電気的特性を有するが、Zn_3P_2 太陽電池の最高変換効率は 30 年以上前に報告された 6.08% から更新されず、実用化に至っていない。そこで、本論文における研究目的として、薄膜太陽電池構築のための基盤技術である (i) 低抵抗率薄膜の作製方法、(ii) ドーピングによる伝導型制御、および (iii) 異種材料との接合に着目し、高効率化に向けたデバイス構造とプロセスを提案することを挙げている。</p> <p>第 2 章では、p 型 Zn_3P_2 バルク結晶および薄膜の作製方法開発と物性評価に関する研究成果がまとめられている。まず、既報のプロセスを改良した気相輸送法によって、$10^1 \Omega \text{ cm}$ のオーダーの抵抗率を有する外径 11 mm、長さ 30 mm 程度のバルク結晶作製に成功している。バルク結晶を加工して作製したウエハは、Zn_3P_2 自身の物性や異種材料との接合に関する基礎研究に有用であり、本研究では第 4 章の金属との接合の研究において利用されている。また、新しい Zn_3P_2 薄膜作製プロセスとして、Zn 薄膜をリン蒸気と反応させるリン化法を提案している。Zn 薄膜はガラス基板上に (0001) 配向するが、これを 350 °C でリン化すると Zn 粒による拘束の下で Zn_3P_2 が核生成し、従来の成膜法とは異なる (101) 配向膜が得られることを明らかにしている。さらに、本研究で作製された薄膜は $10^1 \Omega \text{ cm}$ のオーダーの抵抗率を有しており、従来の方法で作製された薄膜よりも低抵抗率であることから、リン化法が薄膜太陽電池作製における成膜プロセスとして有望であることが示されている。</p> <p>第 3 章では、n 型 Zn_3P_2 バルク結晶の実現によるホモ p-n 接合型太陽電池構築を目的とし、Zn_3P_2 に対する III 族元素 M (Al, Ga, In) のドーピングに関して詳細に調査されている。従来、内因性アクセプタの形成エネルギーが小さいため、Zn_3P_2 は n 型化が困難であると考えられていた。これに対し本研究では、In-P-Zn 溶液からの析出により、ドナー型不純物である In が 10^{20} cm^{-3} 程度の高濃度にドーピングされた n 型 Zn_3P_2 バルク結晶の作製に成功している。一方で、その抵抗率は $10^6 \Omega \text{ cm}$ 以上と高く、ホモ p-n 接合形成には更なる研究が必要であることを示している。また、一連の研究の中で得た、III 族元素ドーピング時に強いキャリア補償が起こる結果を基に、Zn_3P_2 と III-V 族リン化合物が高温で固溶体を形成することも見出している。このような固溶体では置換型固溶元素と同時に内因性点欠陥を多量に導入されており、その光学特性や原子拡散、微細構造等に興味もたれる。InP との固溶体については室温に急冷した試料に対する透過型電子顕微鏡による解析により、自発的に超格子構造が形成されることが示されている。試料の形状や表面処理の問題から物性評価は達成されていないが、Zn_3P_2 を用いた光・電子デバイス構築に向けた新たな可能性を示す研究成果である。</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	勝部 涼司
<p>第4章には、p型 Zn_3P_2 と金属電極との界面反応と電気的特性との相関に着目して系統的な熱力学計算と実験の結果が述べられている。p型 Zn_3P_2 と金属との接合の電気的特性は、Si等の半導体で成立が報告されている Schottky-Mott 則や Fermi 準位のピンニングでは説明できない。その一因として考えられる界面反応層について、主に金属製錬で用いられてきた化学ポテンシャル図を応用することで系統的に検討されている。特に、Schottky 接合と考えられていた金属/p-Zn_3P_2 界面は熱力学的に安定ではなく、界面反応により金属/リン化物半導体/p-Zn_3P_2 のような半導体ヘテロ接合となることが示されている。さらに、最高変換効率 6.08% が報告されたデバイスで利用された Mg との接合界面には新規三元化合物半導体 $\text{Mg}(\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x})_2\text{P}_2$ が存在することを明らかにしている。界面反応により形成された $\text{Mg}(\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x})_2\text{P}_2$ は Zn_3P_2 と格子不整合度 0.5% 以下のエピタキシャル関係にあり、デバイスにおける空乏層は $\text{Mg}(\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x})_2\text{P}_2/\text{Zn}_3\text{P}_2$ 界面近傍に存在すると考察している。以上より、本章の結論として、$\text{Mg}(\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x})_2\text{P}_2$ は Zn_3P_2 太陽電池高効率化の鍵の一つであり、物性に関する基礎研究が必要であると述べられている。</p> <p>第5章では、$\text{Mg}(\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x})_2\text{P}_2$ に関する基礎研究の結果がまとめられている。まず、低融点金属である Sn を“反応場”とした Mg-P-Sn-Zn 系平衡実験により 300 °C における Mg-P-Zn 三元系の相平衡関係が調査されている。その結果、$\text{Mg}(\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x})_2\text{P}_2$ の Mg/Zn 比は x が 0 から 0.5 までの値をとること、および $\text{Mg}(\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x})_2\text{P}_2$ と Mg は平衡せず、界面反応により大気中で不安定な Mg_3P_2 が形成されることが明らかにされている。さらに、Sn を溶媒とした溶液成長法により種々の Mg/Zn 比を有する $\text{Mg}(\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x})_2\text{P}_2$ が合成され、拡散反射率測定と光電子収量分光測定の結果を合わせて $\text{Mg}(\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x})_2\text{P}_2/\text{Zn}_3\text{P}_2$ 接合のバンドラインナップが評価されている。その結果、この接合の伝導帯オフセットは、Cu(In,Ga)Se₂ 系太陽電池において理想的とされる値の範囲の中にあることが解明された。第4章の結果も考慮に入れ、$\text{Mg}(\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x})_2\text{P}_2/\text{Zn}_3\text{P}_2$ ヘテロ接合は単接合薄膜太陽電池の構成要素として有望であると結論されている。本研究の結果から、$\text{Mg}(\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x})_2\text{P}_2$ の電子濃度増大と $\text{Mg}(\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x})_2\text{P}_2$ に対する電極材料開発が Zn_3P_2 を基盤とした太陽電池の課題であると述べられている。</p> <p>第6章は結論であり、本研究で得られた成果について要約し、今後の展開について提言を行っている。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、化合物半導体燐化亜鉛 (Zn_3P_2) を基盤とした薄膜太陽電池等の光・電子デバイス開発を指向し、薄膜作製方法、ドーピングによる伝導型制御、および異種材料との接合に関する基礎研究結果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. (0001) 配向 Zn 薄膜を前駆体としたリン化法により、従来の成膜法とは異なる (101) 配向 Zn_3P_2 薄膜をガラス基板上に成膜することに成功した。本研究で作製した薄膜は $10^1 \Omega \text{ cm}$ のオーダーの抵抗率を有しており、リン化法は薄膜太陽電池作製に適した成膜法である。
2. In-P-Zn 系溶液からの析出により、ドナー型不純物である In を 10^{20} cm^{-3} 程度ドーピングした n 型 Zn_3P_2 バルク結晶の作製に成功した。しかし、抵抗率は $10^6 \Omega \text{ cm}$ とデバイスに用いるには高く、ホモ p - n 接合型デバイスの構築には更なる検討が必要である。一方で、結晶構造の異なる Zn_3P_2 と III-V 族リン化物半導体が固溶体を形成することを見出した。
3. 主に金属製錬で用いられてきた化学ポテンシャル図を応用することで、金属/ p - Zn_3P_2 ヘテロ界面の構造と電気的特性との関係について系統的に議論した。特に、Schottky 接合と考えられていた接合界面にリン化物半導体が存在することを示した。さらに、最高変換効率が達成されたデバイス構造である $\text{Mg}/\text{Zn}_3\text{P}_2$ 界面に、三元半導体 $\text{Mg}(\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x})_2\text{P}_2$ の存在を見出した。 $\text{Mg}(\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x})_2\text{P}_2$ は Zn_3P_2 と格子不整合度の小さいエピタキシャル関係にあり、空乏層が $\text{Mg}(\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x})_2\text{P}_2/\text{Zn}_3\text{P}_2$ 界面近傍に存在することを解明した。
4. 300°C における Mg-P-Zn 系の相平衡関係を実験的に調査し、 $\text{Mg}(\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x})_2\text{P}_2$ の Mg/Zn 比は x が 0 から 0.5 までの値をとることを明らかにし、および Mg が $\text{Mg}(\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x})_2\text{P}_2$ と平衡しないことを明らかにした。さらに、 Sn を溶媒とした溶液成長法により種々の Mg/Zn 比を有する $\text{Mg}(\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x})_2\text{P}_2$ を作製し、その光学的特性を評価した。その結果、 $\text{Mg}(\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x})_2\text{P}_2/\text{Zn}_3\text{P}_2$ 接合は薄膜太陽電池の構成要素として有望であることが示唆された。

以上のように本論文では、 Zn_3P_2 を基盤とした光・電子デバイス構築に必要な薄膜作製法、ドーピングによる伝導型制御技術、およびヘテロ界面構造に関する知見が得られており、30年以上進展のなかった薄膜太陽電池応用に関する明確な指針が与えられている。これらの成果は、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 30 年 2 月 21 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。